

混合アニオンガラス

大阪府立大学大学院工学研究科

辰巳砂 昌弘

Mixed Anion Glass

Masahiro Tatsumisago

Osaka Prefecture University

Abstract

ガラス中に2種以上のアニオンまたはガラスフォーマーを混合すると、混合していないものに比べてカチオン伝導度が高くなることを見出され「混合アニオン効果」あるいは「混合フォーマー効果」と名付けられた。このような効果を利用して、銀イオンやリチウムイオンが高速で伝導する混合アニオンガラス、および混合フォーマーガラスが開発されている。これらの系では多くの場合、アニオンやフォーマーの混合によってイオン伝導に都合のよいガラス構造が形成されることが導電率の増大をもたらしている。

1. はじめに

ガラス材料は、その透光性を活かした光学材料としての顔、様々な物質を溶解する固体溶媒としての顔、無機固体であることによる耐熱材としての顔、等々色々な顔をもっている。構造の乱れにより隙間の多いいわゆる開放構造をとるため、イオン伝導に有利で、優れた固体電解質としての顔ももっている。これまで数多くのイオン伝導ガラスが開発されてきたが、その中には、混合アニオン系とか混合フォーマー系と呼ばれる多くの系が含まれている。ガラス中に2種以上のアニオンまたはガラスフォーマーを混合すると、混合していないものに比べてカチオン伝導度が高くなることを見出されたからである。ガラス中に2種以上のアルカリイオン

を混合することによりイオン伝導性が低下する「混合アルカリ効果」とは対照的なので、このような現象は「混合アニオン効果」あるいは「混合フォーマー効果」と呼ばれている。

本稿では、イオン伝導性ガラスとして研究されている混合アニオン系および混合フォーマー系ガラスについて、いくつかの例を挙げて、その組成や特性、構造を紹介する。

2. イオン伝導性ガラスと混合アニオン効果の発見

混合アルカリ効果は、古くからガラスの絶縁性を高めるのに用いられてきた。例えば、 $33.3R_2O \cdot 66.7SiO_2$ ($R=Li, K$) (モル%) ガラスにおいて、 R を $Li:K=1:1$ と混合することにより、 R が Li または K と単独のものに比べて約5桁程度導電率は低くなる。このような混合アルカリガラスに対しては、これまで膨大な研究がなされている。一方、混合アニオン

〒599-8531 堺市学園町 1-1
大阪府立大学工学研究科 機能物質科学分野
TEL 072-254-9331
FAX 072-254-9913
E-mail: tatsu@ams.osakafu-u.ac.jp

効果という言葉が初めて用いられたのは、1983年で、この年フランス¹⁾、イタリア²⁾、筆者ら³⁾とイオン伝導ガラスの研究グループがそれぞれ独立に新しい混合効果に関する発表を行った。

図1に、フランスのグループが発表した、 $40(x\text{AgBr} \cdot (1-x)\text{AgI}) \cdot 30\text{Ag}_2\text{S} \cdot 30\text{GeS}_2$ ガラスの室温における導電率の組成依存性を示す。ガラス中に I^- イオンと Br^- イオンを混合することにより、わずかではあるが導電率が高くなる現象が見られ、混合アニオン効果と名付けられた。イタリアのグループは $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot$

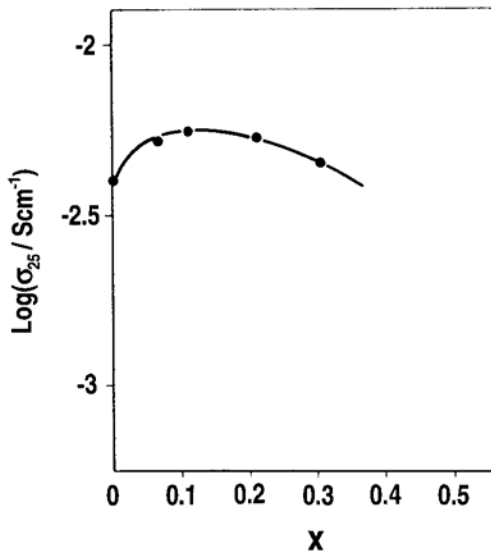


図1 $40(x\text{AgBr} \cdot (1-x)\text{AgI}) \cdot 30\text{Ag}_2\text{S} \cdot 30\text{GeS}_2$ ガラスの室温における導電率の組成依存性

P_2O_5 系において、筆者らのグループは $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{BO}_3$ 系においてそれぞれ同様の導電率の極大を報告している。イタリアのグループが報告した系は混合アニオンというよりは2種のガラスフォーマーを混合した系であり、実際1985年以降はこのような系は混合フォーマー系と呼ばれ、また、ガラスフォーマーの混合によりイオン伝導度の増大が見られる現象は「混合フォーマー効果」と呼ばれるようになった⁴⁾。フォーマーの混合による導電率の増大に関しては、1980年すでに $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系について土谷らが報告している⁵⁾。筆者らの報告した系は、混合フォーマーとも混合アニオンとも呼ぶことができる。2種のガラスフォーマー SiO_2 と B_2O_3 の混合でもあり、ガラス構造上は2種のオルトオキソ酸アニオン SiO_4^{4-} と BO_3^{3-} の混合でもあるからである⁶⁾。オルトオキソ酸アニオンの混合により約半桁の導電率の増大が観測された。

混合アニオン効果は、混合アルカリ効果と全く対照的な現象であり、ガラスのイオン輸送現象におけるイオン混合効果として統一的に解釈できるのではないかという議論がなされた。「混合された化学種は、その相互作用のために動きにくくなり、混合されていない化学種はその反作用で動きやすくなる」という仮説に基づく、通常のカチオン伝導体だけでなく、アニオン伝導体におけるイオンの混合効果も予測することができる。表1にそれらをまとめて示す。導電率の測定においては、移動度の大きな

表1 イオン伝導性ガラスにおける“混合効果”の予測

イオンの混合	カチオン伝導体でカチオンを混合		カチオン伝導体でアニオンを混合		アニオン伝導体でカチオンを混合		アニオン伝導体でアニオンを混合	
	MA^+, MB^+	X^-	M^+	XA^-, XB^-	MA^+, MB^+	X^-	M^+	XA^-, XB^-
移動度	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↓
キャリア	M^+		M^+		X^-		X^-	
伝導度	↓		↑		↑		↓	

M^+ はカチオン、 X^- はアニオンを、↑は増加、↓は減少をそれぞれ表す。

イオンの動きだけを観測するので、混合アルカリ効果と混合アニオン効果は見かけ上、正反対の現象として現れることになる。この表によるとアニオン伝導体においてカチオンを混合すると導電率の増大が、アニオンを混合すると導電率の減少が予想される。実際、LiF-LiCl-BaF₂-ZrF₄系とLiF-NaF-BaF₂-ZrF₄系のガラスは、アルカリ金属イオンの濃度が高い場合はアルカリ金属イオンによるカチオン伝導性を、低い場合はハロゲン化物イオンによるアニオン伝導性を示すので、これらのガラスを用いて表1の検証が行われた。その結果、これらの系では表1で予想された混合効果が、アニオン伝導体も含めて観測されることが明らかになった⁷⁾。

カチオン伝導ガラスでのカチオン混合やアニオン伝導ガラスでのアニオン混合は、大幅な導電率の減少をもたらす。しかし、カチオン伝導ガラスにおけるアニオン混合およびアニオン伝導ガラスにおけるカチオン混合にともなう導電率の増加はごくわずかであり、系によっては全く観測されない場合もある。そこで、1990年代にはいると、どちらかという大きな導電率の増大が見込める混合フォーマー系の探索研究が主流になった。

3. 銀系および銅系超イオン伝導ガラスにおける混合フォーマー効果

AgI-Ag₂O-M_xO_y (M_xO_yは様々な酸化物)系ガラスは、室温で10⁻² Scm⁻¹以上の極めて高い銀イオン伝導性を示すことから、超イオン伝導ガラスと呼ばれている。これと同形のCuI-Cu₂O-M_xO_y (M_xO_yは様々な酸化物)も同様に高い銅イオン伝導性を示す超イオン伝導ガラスである。これら一連のオキシハライド系で混合アニオンおよび混合フォーマーガラスの作製とそのイオン伝導における混合イオン効果の検討がなされた。ガラスフォーマーは1種類でハロゲン化物イオンを2種類混合した系に対する報告がいくつかあるが、いずれも顕著な混合

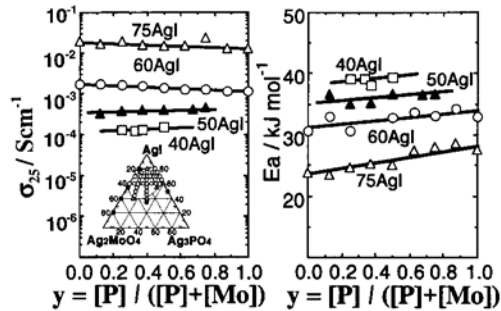


図2 AgI-Ag₂MoO₄-Ag₃PO₄系ガラスの室温における導電率および伝導の活性化エネルギーの組成依存性

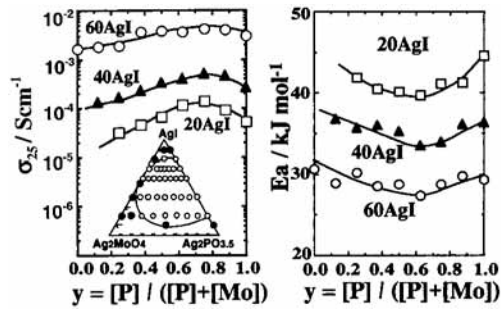


図3 AgI-Ag₂MoO₄-Ag₂PO_{3.5}系ガラスの室温における導電率および伝導の活性化エネルギーの組成依存性

アニオン効果は観測されていない。一方、ハロゲン化物イオンは1種類で、フォーマーを2種類混合した系では、混合効果のみられる場合が多い。一例として図2、図3に、AgI-Ag₂MoO₄-Ag₃PO₄系およびAgI-Ag₂MoO₄-Ag₂PO_{3.5}系ガラスの室温における導電率ならびに伝導の活性化エネルギーの組成依存性をそれぞれ示す⁸⁾。これらは、ヨウ化銀とオルトモリブデン酸銀、オルトリン酸銀またはピロリン酸銀からなる擬3成分系で、AgI含量を固定してモリブデン酸銀とリン酸銀を混合した組成域について示している。オルトリン酸銀の系では混合フォーマー効果はみられず、導電率の変化は加成則に従うのに対し、ピロリン酸銀の系では導電率の極大と活性化エネルギーの極小が

観測された。この系では、AgI 含量が少ないほど顕著な混合フォーマー効果が認められた。

固体高分解能 NMR によるガラス構造解析の結果、オルトリン酸銀を用いた系では、フォーマーを混合した際、ガラス中にはオルトモリブデン酸イオン MoO_4^{2-} とオルトリン酸イオン PO_4^{3-} が存在し、その存在割合が変化するのに対し、ピロリン酸銀を用いた系では、P-O-Mo 結合をもつ縮合構造単位がフォーマーの混合により生成することが示された。図 4 に、 ^{31}P -NMR より決定した $\text{AgI}\cdot\text{Ag}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Ag}_2\text{PO}_{3.5}$ 系ガラス中に存在する各種構造単位の存在割合の組成依存性を示す。リンの割合が 0.6~0.7 のとき、P-O-Mo 結合をもつ縮合構造単位が最も多く存在しており、この組成付近で導電率も極大を示す傾向にある。CuI をベースとするオキシハライド系ガラスにおいても、系によっては混合フォーマー効果に類似の現象が観測されている⁹⁾。

このように、混合フォーマー系においては、フォーマーの混合によってガラス構造の変化、特に異種原子間での酸素の橋架け構造等が生成するときのみ導電率の増大のみられることが明らかになった。これに対し、ガラス構造が単調に変化する系は導電率も加成的に変化するケースがほとんどである。

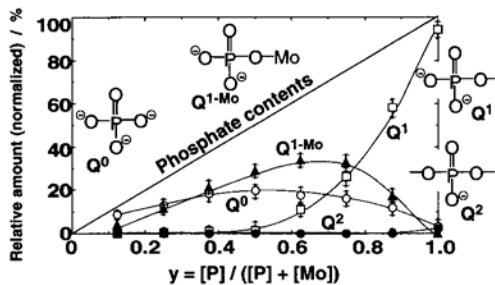


図 4 ^{31}P -NMR より決定した $60\text{AgI} \cdot 40(1-y)\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 40y\text{Ag}_2\text{PO}_{3.5}$ 系ガラス中に存在する各種構造単位の存在割合の組成依存性

4. リチウムイオン伝導性オキシスルフィドガラス

実用上最も重要なイオン伝導ガラスは、プロトンやリチウムイオンをキャリアとするものである。リチウムイオン伝導ガラスを固体電解質として用いた全固体リチウム二次電池は、安全性、信頼性に優れた究極の次世代型電池デバイスとして、その実現に大きな期待が寄せられている。実用電池の電解質としては、少なくとも使用温度で 10^{-4} Scm^{-1} 以上の導電率が要求され、室温作動用としては、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ 系等の硫化物系ガラスが精力的に研究されている。

$\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{SiS}_2\cdot\text{Li}_x\text{MO}_y$ ($\text{Li}_x\text{MO}_y = \text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{Li}_4\text{GeO}_4$, etc) といった硫化物系にオルトオキシソ酸リチウムを混合したオキシスルフィド系ガラスが、高い導電率と結晶化に対する優れた安定性を示すことが知られている¹⁰⁾。このような系は硫化物イオンと酸化物イオンが混合されているので「混合アニオン」系とも、 SiS_2 と SiO_2 の混合と見なせば「混合フォーマー」系とも呼ぶことができる。図 5 に、一例として

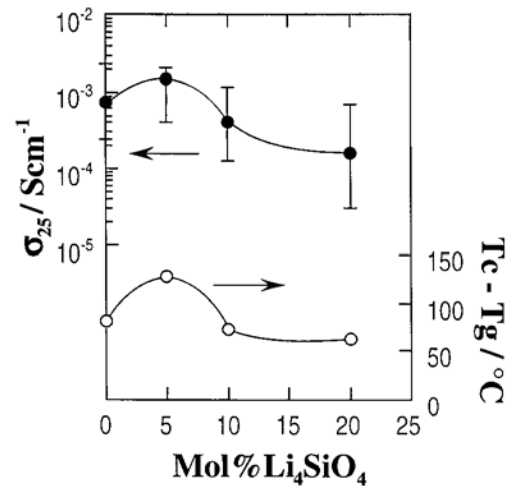


図 5 $(100-x)(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 系ガラスの室温における導電率 σ_{25} およびガラス転移温度と結晶化温度の差 $T_c - T_g$ の組成依存性

(100-x)(0.6Li₂S · 0.4SiS₂) · xLi₄SiO₄ 系ガラスの室温における導電率 σ_{25} の組成依存性を示す。結晶化に対するガラスの安定性は、ガラス転移温度 T_g と結晶化温度 T_c の差 $T_c - T_g$ を一つの目安として評価できるので、この $T_c - T_g$ の値も図中に併せて示した。5モル%オルトケイ酸リチウムを添加した場合、室温での導電率は 10^{-3}Scm^{-1} を越え、ベースガラスより高い値を示している。 $T_c - T_g$ の値は、約5モル% Li₄SiO₄ を添加したときに極大値を示しており、導電率が向上する組成で明らかに結晶化に対する安定性が改善されている。

ここでの混合効果においても前節同様ガラス構造が深く関わっている。通常硫化物に縮合構造を持たないオルトオキシ酸リチウムを加えると、その添加量に応じて非架橋酸素が生成することが予想される。しかし実際には、XPS や ²⁹SiMAS-NMR スペクトルを用いた解析の結果、ガラス中のケイ素に結合した酸素は大部分が架橋状態で、硫黄は非架橋状態で存在していることが明らかになった。ガラス中でのイオンと酸素の混合により、図6のような構造単位が主として生成するものと考えられる。この構造単位はリチウムイオンの強いトラップとして働くことが予想される非架橋酸素をもたないため、オキシスルフィドガラスは図5のように高い導電率を示すものと考えられる。また、この構造単位には硫黄と酸素の両方が配位したケイ素が含まれるが、このようなケイ素は結晶化合物中には存在せず、そのため、結晶化に対す

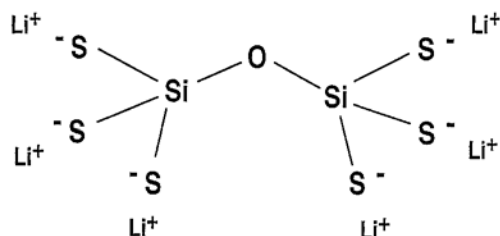


図6 95(0.6Li₂S · 0.4SiS₂) · 5Li₄SiO₄ ガラス中に主に存在することが推定される構造単位

る安定性が大幅に改善されるものと考えられる。

硫化物系に酸素を少量導入して導電性を高める試みは他の系でも行われている。例えば、メカノケミカル法で作製した Li₂S-P₂S₅ 系ガラスのSの一部をOに置き換えることにより、導電率が增大することが最近報告されている¹¹⁾。

5. おわりに

混合アニオン系ガラスについて、これまでの研究開発過程を中心に紹介した。今後は、より優れた固体電解質材料の創出を目指した混合アニオン系、ならびに混合フォーマー系ガラスの探索研究が精力的に進められるものと考えられる。また、個々の系に対する物性とガラス構造の関係だけでなく、イオン混合効果の統一的理解を目指した研究が行われていくものと思われる。

参考文献

- 1) B. Carette, M. Ribes and J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, 9/10, 735 (1983).
- 2) A. Magistris, G. Chiodelli and M. Duclot, *Solid State Ionics*, 9/10, 611 (1983).
- 3) M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, *Glastech. Ber.*, 56K, 945 (1983).
- 4) A. Magistris, G. Chiodelli and M. Villa, *J. Power Sources* 14, 87 (1985).
- 5) T. Tsuchiya and T. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, 38/39, 323 (1980).
- 6) M. Tatsumisago and T. Minami, *Mater. Chem. Phys.*, 18, 1 (1987).
- 7) M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, 31, 41 (1988).
- 8) N. Machida, M. Kawachi, A. Ueda, T. Shigematsu, N. Nakanishi, M. Takahashi and T. Minami, *Solid State Ionics*, 79, 273 (1995).
- 9) T. Minami and N. Machida, *Proc. 16th Inter. Congr. Glasses*, 4, 163 (1992).
- 10) T. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 136/137, 1015 (2000).
- 11) 米田, 町田, 重松, 第28回固体イオニクス討論会講演要旨集, p.24(2002).